

PUBLICATION NUMBER : 2000149987  
PUBLICATION DATE : 30-05-00

APPLICATION DATE : 31-03-99  
APPLICATION NUMBER : 11091497

APPLICANT : UBE IND LTD;

INVENTOR : MATSUMORI YASUO;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 4/02 H01M 4/58

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE  
SOLUTION AND LITHIUM SECONDARY  
BATTERY USING IT



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a cycle characteristic of a battery, its electric capacity and storage characteristic in a charged state by including a diphenyl disulfide derivative at a specific ratio in a nonaqueous electrolytic solution prepared by dissolving an electrolyte in a nonaqueous solvent.

SOLUTION: Diphenyl sulfide expressed by the formula is contained by 0.01-0.5 wt.% in this nonaqueous electrolytic solution wherein an electrolyte such as LiPF<sub>6</sub> is dissolved in a mixed solvent at a predetermined volume ratio of a solvent having a high dielectric constant such as ethylene carbonate and a solvent having a low viscosity such as dimethyl carbonate. Thereby, the degradation of battery performance based on the decomposition of the solvent due to oxidation and reduction at the time of charging or the like on the interface between a positive electrode material or the highly-crystallized carbon material of a negative electrode, and the nonaqueous electrolytic solution. This battery is provided with the nonaqueous electrolytic solution, the positive electrode containing an active material such as LiCoO<sub>2</sub>, the negative electrode containing an active material such as Li, its alloy, or a carbon material capable of storing and releasing Li, and a separator. In particular, it is recommended that the carbon material having a graphite type crystal structure wherein the plane interval of lattice planes (002) is in a predetermined range is used for the negative electrode.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-149987

(P2000-149987A)

(43)公開日 平成12年5月30日(2000.5.30)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
4/58		4/58	5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-91497

(22)出願日 平成11年3月31日(1999.3.31)

(31)優先権主張番号 特願平10-248975

(32)優先日 平成10年9月3日(1998.9.3)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 浜本 俊一

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 安部 浩司

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 高井 勉

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

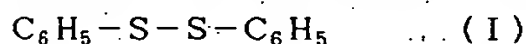
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

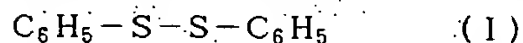
【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記式 (I)



で表されるジフェニルジスルフィドが0.01~0.5重量%含有されていることを特徴とする非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

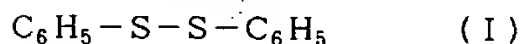
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記式 (I)



で表されるジフェニルジスルフィドが0.01~0.5重量%含有されていることを特徴とする非水電解液。

【請求項2】 正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に下記式 (I)



で表されるジフェニルジスルフィドが0.01~0.5重量%含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 負極が黒鉛型結晶構造を有する炭素材料からなることを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液及び負極から構成されており、特に、 $\text{LiCoO}_2$ などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) などのカーボネート類が好適に使用されている。

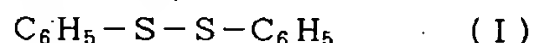
## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。正極として、例えば $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ などを用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に局部的に一部酸化分解することにより、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性能の低下を生じる。これは正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと思われる。また、負極として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解し、非水電解液溶媒として一般に広く使用されているECにおいても充放電を繰り返す間に一部還元分解が起こり、電池性能の低下が起こる。このため、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

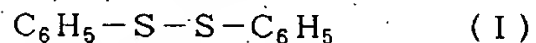
【0004】本発明は、前記のようなリチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を構成することができるリチウム二次電池用の非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記式 (I)



で表されるジフェニルジスルフィドが0.01~0.5重量%含有されていることを特徴とする非水電解液に関する。また、正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に下記式 (I)



で表されるジフェニルジスルフィドが0.01~0.5重量%含有されていることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0006】本発明の非水電解液は、リチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

## 【0007】

【発明の実施の形態】非水電解液中に含有される前記式 (I) で表されるジフェニルジスルフィドの含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して0.01~0.5重量%の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

【0008】本発明で使用される非水溶媒としては、高誘電率溶媒と低粘度溶媒とからなるものが好ましい。高誘電率溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC) などの環状カーボネート類が好適に挙げられる。これらの高誘電率溶媒は、一種類で使用してもよく、また二種類以上組み合わせ使用してもよい。

【0009】低粘度溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジエチルカーボネート (DEC) などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミ

ドなどのアミド類が挙げられる。これらの低粘度溶媒は一種類で使用してもよく、また二種類以上組み合わせて使用してもよい。高誘電率溶媒と低粘度溶媒とはそれぞれ任意に選択され組み合わせて使用される。なお、前記の高誘電率溶媒および低粘度溶媒は、容量比（高誘電率溶媒：低粘度溶媒）で通常1：9～4：1、好ましくは1：4～7：3の割合で使用される。

【0010】本発明で使用される電解質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などが挙げられる。これらの電解質は、一種類で使用してもよく、二種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常0.1～3M、好ましくは0.5～1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

【0011】本発明の非水電解液は、例えば、前記の高誘電率溶媒や低粘度溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記式(I)で表されるジフェニルジスルフィドを溶解することにより得られる。

【0012】例えば、正極活物質としてはコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムからなる群より選ばれる少なくとも一種類の金属とリチウムとの複合金属酸化物が使用される。このような複合金属酸化物としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ などが挙げられる。

【0013】正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの結着剤および溶剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラミネート板に塗布して、乾燥、加圧成型後、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0014】負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、およびリチウムを吸蔵・放出可能な黒鉛型結晶構造を有する炭素材料（熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛など）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維）や複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面(002)の面間隔( $d_{002}$ )が3.35～3.40Å（オングストローム）である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー(EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。

【0015】リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池な

どが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

#### 【0016】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

〔非水電解液の調製〕EC：DMC（容量比）＝1：2の非水溶媒を調製し、これに $\text{LiPF}_6$ を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにジフェニルジスルフィドを非水電解液に対して0.05重量%となるように加えた。

【0017】〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕 $\text{LiCoO}_2$ （正極活物質）を80重量%、アセチレンブラック（導電剤）を10重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。天然黒鉛（負極活物質）を90重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入させてコイン電池（直径20mm、厚さ3.2mm）を作製した。このコイン電池を用いて、室温（20℃）下、0.8mAの定電流及び定電圧で、終止電圧4.2Vまで5時間充電し、次に0.8mAの定電流下、終止電圧2.7Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初期充放電容量は、EC-DMC（1/2）を非水電解液として用いた場合（比較例1）とほぼ同等であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は92.7%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0018】実施例2

添加剤として、ジフェニルジスルフィドを非水電解液に対して0.2重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.5%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0019】実施例3

添加剤として、ジフェニルジスルフィドを非水電解液に対して0.02重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.2%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

## 【0020】実施例4

EC:PC:DMC (容量比) = 1:1:2の非水溶媒を調製し、これに $\text{LiPF}_6$ を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調整した後、さらにジフェニルジスルフィドを非水電解液に対して0.1重量%となるように加えた。この非水電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初期放電容量はEC-DMC (容量比1/2) のみを非水電解液として用いた場合 (比較例1) とほぼ同等であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は92.3%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

## 【0021】実施例5

負極活物質として、天然黒鉛に代えて人造黒鉛を使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は88.5%であった。コイン電

池の作製条件および電池特性を表1に示す。

## 【0022】実施例6

正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ に代えて $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は93.8%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

## 【0023】比較例1

EC:DMC (容量比) = 1:2の非水溶媒を調製し、これに $\text{LiPF}_6$ を1Mの濃度になるように溶解した。このときジフェニルジスルフィドは全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、50サイクル後の放電容量維持率は83.8%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

## 【0024】

## 【表1】

	正極	負極	添加剤	添加量 wt%	電解液組成 (容量比)	50サイ クル放電 容量維持 率%
実施例 1	$\text{LiCoO}_2$	天然黒鉛	ジフェニ ルジスル フィド	0.05	1M $\text{LiPF}_6$ EC/DMC=1/2	92.7
実施例 2	$\text{LiCoO}_2$	天然黒鉛	ジフェニ ルジスル フィド	0.2	1M $\text{LiPF}_6$ EC/DMC=1/2	90.5
実施例 3	$\text{LiCoO}_2$	天然黒鉛	ジフェニ ルジスル フィド	0.02	1M $\text{LiPF}_6$ EC/DMC=1/2	91.2
実施例 4	$\text{LiCoO}_2$	天然黒鉛	ジフェニ ルジスル フィド	0.1	1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DMC =1/1/2	92.3
実施例 5	$\text{LiCoO}_2$	人造黒鉛	ジフェニ ルジスル フィド	0.05	1M $\text{LiPF}_6$ EC/DMC=1/2	88.5
実施例 6	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	天然黒鉛	ジフェニ ルジスル フィド	0.05	1M $\text{LiPF}_6$ EC/DMC=1/2	93.8
比較例 1	$\text{LiCoO}_2$	天然黒鉛	なし	0	1M $\text{LiPF}_6$ EC/DMC=1/2	83.8

【0025】なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の

電池にも適用される。

## 【0026】

【発明の効果】本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 松森 保男

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

# BEST AVAILABLE COPY

!(5) 000-149987 (P2000-ch撮率

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA03 AA04 BB01 BD04  
5H014 AA02 AA06 EE08 HH01  
5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AK03 AL07  
AM01 AM03 AM04 AM05 AM07  
BJ02 BJ03 BJ14 HJ01